

Doc. 1-1 on ss 9 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Motor and turbine fuels contg. water and alcohol - with nonionic emulsifier giving improved performance and cold stability

Patent Number : DE2854540

International patents classification : B01F-017/42 C10L-001/22 C10L-001/32

*** Abstract :**

DE2854540 A Hydrocarbon fuels contain water and opt. an alcohol, with an emulsifier consisting of an adduct of ethylene oxide or propylene oxide on a 9-21C carbonamide.

Pref. amts. are (a) 40-95 wt.% hydrocarbon, (b) 0.5-6% emulsifier of formula $RCONHR1-(Y)n-H$ (in which R is an opt. unsatd. hydrocarbon gp.; Y is -CH₂CH₂O- or -CH₂CH(CH₃)-; n is 1-50; R1 is H or -(Y)n-H) (c) 0-20% 1-8C opt. unsatd. alcohol, and (d) 0.5-35% water.

Used in petrol, diesel, rotary piston or turbine motors. The adducts have a rust-inhibiting action, with no swelling or removal of plastics or paint surfaces contacted by the fuel. Octane rating is improved and addn. of lead tetraalkyls can be avoided. Lower runing temps. reduce emission of pollutants and allow use of leaner mixts. Volume resistivity of the fuel is decreased, preventing electrostatic charging. The adducts cause no gelling at low temps.

*** Publication data :**

Patent Family : DE2854540 A 19800626 DW1980-27 *
EP--12345 A 19800625 DW1980-27 Ger DSR: AT BE CH DE
FR GB IT LUNL SE
BR7908185 A 19800722 DW1980-32
JP55082191 A 19800620 DW1980-32
ZA7906799 A 19801013 DW1981-05
DD-147854 A 19810422 DW1981-29
US4297107 A 19811027 DW1981-46
EP--12345 B 19820623 DW1982-26 Eng DSR: AT BE CH DE
FR GB IT LUNL SE
DE2963192 G 19820812 DW1982-33
CA1137751 A 19821221 DW1983-04
Priority n° : 1978DE-2854540 19781216
Covered countries : 16
Publications count : 10
Cited patents : JP49124102; US3876391

*** Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (FARB) BAYER AG
Inventor(s) : BOEHMKE G

*** Accession codes :**

Accession N° : 1980-46387C [27]

*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E17 A12-T03B
H06-B
Derwent Classes : A95 H06

*** Update codes :**

Basic update code : 1980-27
Equiv. update code : 1980-27; 1980-32;
1981-05; 1981-29; 1981-46; 1982-26; 1982-33; 1983-04

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79104831.5

51 Int. Cl.: C 10 L 1/32, C 10 L 1/10

22 Anmeldetag: 05.12.79

30 Priorität: 16.12.78 DE 2854540

71 Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80
Patentblatt 80/13

54 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LU
NL SE

72 Erfinder: Boehmke, Günther, Dr.,
Kurt-Schumacher-Ring 152, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

54 Kraftstoffe und ihre Verwendung.

57 Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungsmaschinen wie Otto- und Dieselmotoren sowie Rotationskolbenmaschinen und Turbinen, die in den für die jeweiligen Aggregate üblichen Treibstoffen Emulgatoren bzw. Emulgatormischungen und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthalten.

→ US 4297107 tot
EP tot

EP 0 012 345 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

D 5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralb reich

Patente, Marken und Lizenzen Dz-kl

Kraftstoffe und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Verbrennungs-
kraftmaschinen wie Otto- und Dieselmotoren sowie Ro-
tationskolbenmaschinen und Turbinen, die in den für
die jeweiligen Aggregate üblichen Treibstoffen Emul-
gatoren bzw. Emulgatormischungen und Wasser sowie
gegebenenfalls Alkohole enthalten.

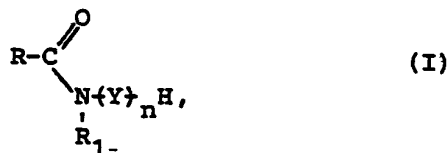
Die Verwendung von Wasser und Emulgatoren in Kraft-
stoffen zur Förderung der Verbrennung ist bereits
bekannt geworden (DOS 1 545 509 und DOS 2 633 462).
So wird z.B. das Klopfverhalten von Benzin in höher-
verdichteten Motoren durch Wasser stärker positiv
beeinflusst als durch den vielfach vorgeschlagenen
Methanolzusatz (Motorzeitschrift, Jahrg. 37, Nr. 5,
S 187 (1976); SAE-Veröffentlichung 750 123).
Bei den dabei bisher eingesetzten Emulgatoren mußte
jedoch eine Reihe von zum Teil erheblichen Nach-
teilen in Kauf genommen werden, insbesondere die
mangelhafte Kältestabilität.

Le A 19 300-Ausland

Es wurden nun Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, die einen nichtionischen Emulgator, Wasser und gegebenenfalls einen Alkohol enthalten, gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Emulgator ein Anlagerungsprodukt von Äthylenoxid oder Propylenoxid an ein Carbonsäureamid mit 8 - 22 Kohlenstoffatomen enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Kraftstoffe

- 10 40 - 95 Gew.-% Kohlenwasserstoffe,
 0,5 - 6 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators
 der Formel



in der

- 15 R für einen gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest steht,
- 20 Y die Gruppierung $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_2}{\text{CH}}-\text{O}-$ bedeutet, wobei
- R₂ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und in der
- n für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht, und

R₁ Wasserstoff darstellt oder die
Bedeutung d r Gruppierung $\{Y\}_n^H$
hat,

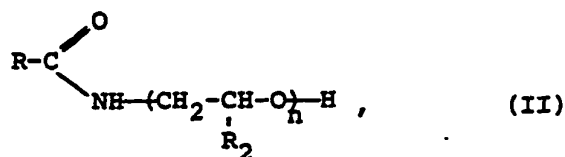
5 0 - 20 Gew.-% eines 1 - 8 Kohlenstoffatome enthal-
tenden Alkohols, der geradkettig oder
verzweigt, gesättigt oder ungesättigt
sein kann, und

0,5 - 35 Gew.-% Wasser.

10 Besonders bevorzugt ist eine Kraftstoffzusammensetzung
mit 60 - 95 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlen-
wasserstoffgemisches, 1,0 - 3,5 Gew.-% eines oder mehrere
Emulgatoren der Formel (I), gegebenenfalls 0,5 - 10
Gew.-% eines C₁-C₈-Alkohols und Wasser als Rest.

15 Die in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen enthaltenen
Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen die für diesen
Zweck üblichen Gemische, wie sie mit ihren physikali-
schen Daten in der DIN-Vorschrift 51 600 oder in der
United States Federal Specification VV-M-561 a-2,
30. Oktober 1954, gekennzeichnet sind. Es sind ali-
20 phatische Kohlenwasserstoffe vom gasförmigen, gelösten
Butan bis zu C₂₀-Kohlenwasserstoffen (als Restfraktion
des Dieselöls), z.B. cycloaliphatische, olefinische
und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, natürliche
naphthenbasische oder raffinierte technische Kohlen-
25 wasserstoffe. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen
Zusammensetzungen keine Bleialkyle und ähnlich giftige
Additive.

30 Der nichtionische Emulgator stellt vorzugsweise ein
Fettsäureamid dar, das durch Anlagerung von 1 bis 50 Mol
Äthylenoxid oder Propylenoxid an ein Fettsäureamid
zustandegekommen zu denken ist, mit der Formel



in welcher R, R₂ und n die oben angegebene Bedeutung haben.

- Der Rest R bedeutet im allgemeinen den Rest einer gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure, die hinsichtlich ihres Molekulaufbaus in weitesten Grenzen variiert werden kann. Beispielsweise seien Fettsäuren genannt,
- 5 wie z.B. Octan-, Decan-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Behen-, Arachinsäure oder Ölsäure, Erucasäure, Rizinolsäure oder deren Gemische, wie sie z.B. im Kokosfett, Palmöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Sojaöl, Rizinusöl, Walöl, Fischöl, Talg, Schweinefett vorkommen.
- 10 Die vorgeschlagenen Emulgatoren der Formel (I) sind bereits bekannt (vgl. M.J.Schick, Nonionic Surfactants, Volume 1, Seite 209-211; M.Dekker, New York 1976); sie sind physiologisch sehr verträglich (Verwendung in Handwaschmitteln) und biologisch abbaubar. Die Roh-
- 15 stoffe von der Fettseite her sind in großer Menge vorhanden und auf lange Zeit auch vermehrbar, da sie von fossilen Lagerstätten unabhängig sind. Selbstverständlich sind auch synthetische Säuren einsetzbar, wie sie bei der Paraffinoxidation oder bei der Oxidation von Ole-
- 20 finen oder Tri- und Tetrapropylen entstehen. Werden die Amide aus den natürlichen Triglyceriden hergestellt, so können die Monoglyceride dieser Fette noch enthalten sein, wenn nur zwei der Fettsäurereste des Triglycerids für die Amidbildung genutzt werden.

Der Oxiäthylierungsgrad, d.h. Art und Zahl der Gruppierungen Y der Formel (I), ist in weiten Grenzen variierbar. Vorteilhafterweise werden als Emulgatoren Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, die Addukte von 1 - 3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Carbonsäureamid und/oder von 5 - 25 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol Carbonsäureamid darstellen. Beispielsweise kann dabei der Gehalt an 1-3:1-Addukt 15 - 70 Gew.-% und der Gehalt an 5-25:1-Addukt 30 - 85 Gew.-% des erfindungsgemäßen Kraftstoffs betragen. Besonders bevorzugt ist der Emulgator das Addukt von 1 - 2 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid (gegebenenfalls vermischt mit herstellungsbedingten Anteilen eines Fettsäuremonoglycerids) und/oder das Addukt von 5 - 10 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid und gegebenenfalls das Addukt von 20 - 30 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid.

Die Herstellung der Emulgatoren geschieht am vorteilhaftesten über die Fettsäuren und Äthanolamin (vgl. M.Schick, Nonionic Surfactants, a.a.O, S. 213 - 214). Aus diesen Komponenten läßt sich durch Wasserabspaltung bei 160-180°C in etwa 60 - 90 Minuten ein erfindungsgemäßes, 1 Mol Äthylenoxid enthaltendes Fettsäureamid mit sehr hohem Reinheitsgrad herstellen. Wenn man vom Fettsäureamid ausgeht, (vgl. M.Schick, Nonionic Surfactants, a.a.O., S.213) addiert man 1 Mol Äthylenoxid, vorteilhaft bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 100 - 140°C, eventuell unter schwach saurer oder schwach basischer Katalyse. Zur Erzielung einer größeren Gleichmäßigkeit der Produkte kann es zweckmäßig sein, erst vom 1:1 Addukt an mit den üblichen Oxialkylierungskatalysatoren, wie Natriumhydroxid, Natriummethylat, Kaliumhydroxid, zu arbeiten und die gewünschte Menge Äthylenoxid unter Druck zu addieren.

Wenn vom natürlichen Fett ausgegangen wird, setzt man dieses mit 2 Mol Äthanolamin um. Nach etwa 2 - 5 Stunden und ca.

140 - 180°C Reaktionstemperatur können im allgemeinen kein Äthanolamin und kein Triglycerid mehr nachgewiesen werden. Diese 1:2 Mol-Mischung von Fettsäure-monoglycerid und Fettsäureamid-1:1-Äthylenoxid-Addukt
5 kann vorteilhafterweise in einer Menge von 15 - 70 Gew.-% des nichtionischen Emulgators eingesetzt werden.

Die nichtionischen Emulgatoren können von der technischen Herstellung her Verunreinigungen enthalten,
10 die aus Verunreinigungen im Vorprodukt, z.B. aus dem Äthylenoxid stammen, durch Feuchtigkeit bedingt sind oder aus dem Oxiäthylisierungskatalysator herrühren. Es handelt sich dabei bevorzugt um Polyäthylenglykole,
15 die für die Verschlechterung der Emulsionsqualität und für die Bildung eines wässrigen Bodensatzes verantwortlich sein können. Falls sie in Mengen von über 1 % in den Emulgatoren vorliegen, empfiehlt es sich, sie durch eine der bekannten Reinigungsoperationen
20 für nichtionische Emulgatoren zu entfernen z.B. gemäß DE-PS 828 839. Hierfür eignet sich im technischen Maßstab vorzugsweise eine neuartige Reinigungsmethode, wie sie in Patentanmeldung P 28 54 541.7 vorgeschlagen wird.

25 Von den niederen Alkoholen wird in den erfindungsgemäßen Kraftstoffen Gebrauch gemacht, um die Spontanität der Emulsion, die Kältestabilität und die Temperaturabhängigkeit bei der Emulgierung des Wassers zu steuern. Die Spontanität läßt sich im allgemeinen
30 mit Hilfe von Mischemulgatoren verschiedener Ionogenität hervorrufen. Da in einem Motorentreibstoff aus Korrosionsgründen nur nichtionische und rückstandsfrei verbrennbare Emulgatoren ohne Schwierigkeiten verwendet werden können, muß es als

ausgesprochen überraschend bezeichnet werden, daß mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren spontane Wasser-in-Öl-Emulsionen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffe weisen infolgedessen eine erheblich verbesserte Kältestabilität auf, die nicht nur darin besteht, daß die Bildung von Eiskristallen verhindert wird, sondern auch auf das Nichtzustandekommen von Gelstrukturen, die einen unkontrollierten Viskositätsanstieg verursachen können, zurückzuführen ist.

Als Alkohole seien geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole sowie cycloaliphatische Alkohole genannt wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Hexylalkohol, 1,3-Dimethyl-butanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Octanol, 2-Äthylhexanol. Auch Gemische dieser Alkohole sind gut verwendbar. Bevorzugt werden technisch gut zugängliche Alkohole eingesetzt, z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, iso-Butanol, 2-Äthylhexanol.

Die erfindungsgemäße Kraftstoff-Emulsion wird durch Verrühren des Wassers in die Lösung des Emulgators in dem gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Kohlenwasserstoff hergestellt, wobei vorzugsweise keine weitere Verteilungsenergie liefernden Maschinen eingesetzt werden. In einer Abwandlung hiervon kann der Emulgator, wahlweise auch der Alkohol, auf Benzin und/oder Wasser verteilt werden.

Nach Bildung der Emulsion ist es zweckmäßig, die Viskosität der Emulsion nicht auf wesentlich höhere Werte als 10 mPA s (vgl. DIN-Vorschrift 9040) ansteigen zu lassen, denn eine Viskosität von über 100 PA s kann bereits dazu führen, daß die normalen Filter, Pumpen und Düsen der Kraftfahrzeuge nicht mehr störungsfrei passiert werden können. Vorzugsweise empfiehlt es sich daher, für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe eine Viskosität von 5 m PA s, z.B. für Benzinemulsionen unter 2 m PA s, einzuhalten. Die Viskosität sollte auch bei Abkühlung auf ca. -15°C nicht wesentlich ansteigen, und die Emulsion soll stabil bleiben.

Die für die erfindungsgemäßen Kraftstoffe als Emulgatoren einzusetzenden Monoamide, insbesondere solche der Formel (II), zeigen eine ausgeprägte Rostschutzwirkung. Bislang beispielsweise eingesetzte Methylpolyätheramide sind demgegenüber weitgehend wirkungslos. Die übrigen bisher für den Einsatz in Kraftstoffen beschriebenen Emulgatoren zeigen - wahrscheinlich aufgrund ihrer entfettenden Wirkung - in Gegenwart von Wasser eine eher vermehrte Rostbildung.

Weiterhin führt der erfindungsgemäße Emulgatortyp weder bei den mit dem Kraftstoffsystem in Berührung kommenden Kunststoffteilen noch den Lackflächen zu vermehrten Quellungen oder Ablösungen, wie dies bei den Estern der Polyäther beobachtet werden kann.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kraftstoffe besteht darin, daß der Einsatz von Bleitetraalkylen mit dem dafür geforderten extrem niedrigen Wert für die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) von 0,01 ppm vermieden werden kann. Es können weiterhin die zur Entfernung des Bleioxids im Motor notwendigen "Fluide" (oder sog. Scavenger, vgl. Chemiker-Zeitung 97 (1973) Nr. 9, S. 463) entfallen, die in den letzten Unfallverhütungsvorschriften in die Klasse III B eingestuft worden sind (Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Anlage 4, MAK-Werte-Liste vom 01.10.1978).

Weiterhin vermindert die Erniedrigung der Temperatur des Verbrennungsvorganges die Schadstoffmengen im Abgas (z.B. den NO-Gehalt) und wegen dieser "eingebauten Kühlung" kann mit dem "abgemagerten" Gemisch sparsam gefahren werden. Es ist nicht mehr notwendig, die Brennraumtemperatur durch ein "fettes" Gemisch, das einem unnötig erhöhten Treibstoffverbrauch entspricht, herabzusetzen. Da die Zusätze Emulgatoren sind, wird auch die Aggregatverschmutzung durch ihre Detergent-Wirkung vermieden.

Das Verhältnis von genutztem und nur maschinen-technisch notwendigem Treibstoff ist natürlich bei schnelllaufenden Antriebsaggregaten besonders ungünstig, wie z.B. beim Wankelmotor und bei Turbinen, die ihre Antriebskraft nur bei hohen Umdrehungszahlen entfalten. Außerdem führen die notwendigen Verbrennungswärmen hier schnell zu Wärmestau Problemen und damit auch zu ungünstigen Abgaswerten. Hier ist der Einsatz der er-

findungsgemäßen Treibstoff-Wasser-Emulsion besonders dazu geeignet, einen günstigeren spezifischen Verbrauch zu erzielen und die Wärme- und Abgasprobleme zu lösen.

- 5 Ein weiterer Vorteil der Emulgatoren und Wasser sowie gegebenenfalls Alkohole enthaltenden erfindungsgemäßen Kraftstoffe besteht darin, daß ihre elektrostatische Aufladung stark herabgesetzt ist, so daß eine wesentliche Gefahr beim Umgang mit Treibstoffen herabgesetzt wird (vgl. Haase, Statische Elektrizität als Gefahr, 10 Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968, insbesondere Seite 69, 96 - 99, 114 und 115). Die elektrostatische Aufladung der erfindungsgemäßen Treibstoffe ist so gering, daß keine gefährlichen Entladungen mehr auftreten können. Das verwendete Normalbenzin zeigt bei 15 20°C für den spezifischen Durchgangswiderstand Werte um $1 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, der erfindungsgemäße Treibstoff dagegen weist im allgemeinen einen spezifischen Durchgangswiderstand von kleiner als $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, beispielsweise 20 $1 \cdot 10^7$ bis $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, auf. Bevorzugt beträgt der spezifische Durchgangswiderstand der erfindungsgemäßen Kraftstoffe $1 \cdot 10^8$ bis $9 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Bei Werten von unter $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ findet keine Gefährdung durch elektrostatische Aufladung beim Abfüllen, Umfüllen und Aus- 25 laufen mehr statt.

- Überraschenderweise bleibt trotz des zum Teil erheblichen Wassergehalts die Brennbarkeit des Treibstoffes - sogar unter Herabsetzung der Rußentwicklung - erhalten. Für erfindungsgemäß zusammengesetzte Diesel- 30 kraftstoffe wird die Toleranzgrenze im Treibstoff-Luft-Verhältnis bis zum stark belästigenden, rußigen Qualmen der Dieselfahrzeuge weit nach oben verschoben.

- Die Zündwilligkeit der erfindungsgemäßen Treibstoffemulsionen ist in keiner Weise beeinträchtigt, so daß Fahrzeuge auch nach vielwöchiger, im Freien verbrachter Pause ohne Verzögerung beim Starten anspringen. Diese Betriebssicherheit wird auch durch die hervorragende Lagerstabilität der erfindungsgemäß einzusetzenden Emulsionen erreicht, die weder im Vergaser noch in der Benzinpumpe oder im Tank Wasser - auch nicht in geringen Mengen - absetzen. Die bekannten Schwierigkeiten beim Starten und die Zündaussetzer beim Fahrbetrieb entfallen infolgedessen. Bisher bekannte Emulgatorsysteme neigen - insbesondere wegen der in ihnen enthaltenen Nebenprodukte - zur Bildung dieser sog. Wassersümpfe.
- Schließlich wird durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Kraftstoffe auch noch eine Verbesserung der Oktanzahl erreicht.
- Die in den folgenden Beispielen enthaltenen Prozentangaben sind, soweit nichts anderes gesagt ist, Gewichtsprozent.

Beispiel 1

5 In einem Normaltreibstoff käuflicher Qualität (spezifischer Durchgangswiderstand $1 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) werden 2,4 % eines nichtionischen, von Polyäthylenglykol gereinigten Ölsäureamids mit 7 Mol Äthylenoxid (Addukt aus 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäureamid), 0,6 % eines Kokosfettsäureamids mit 1 Mol Äthylenoxid (frei von Esteranteilen) und 1,5 % Isobutanol gelöst.

10 Unter Rühren mit einem Rührwerk (ca. 200 - 300 U/Min.) läßt man in die Benzin-Emulgator-Lösung (70,5 % Normalbenzin) 25 % Wasser einlaufen. Wenn die Emulsion durch und durch umgewälzt worden ist, ist ein opal-milchiger Treibstoff zur Verwendung fertig. Unter dem
15 Mikroskop sind bei 900-facher Vergrößerung nur gleich-mäßige, feinste Tröpfchen und keine, vom Objektträger breitgedrückten Wasserinseln sichtbar. Der so hergestellte Kraftstoff besitzt einen spezifischen Durchgangswiderstand von $3 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

20 Die Viskosität bei 20°C betrug $0,96 \text{ m PA s}$ und die Durchlaufzeiten durch ein Boschbenzinfiler unterschieden sich nicht von der einer gleichen Menge Benzin. Ein Opel Kadett von der Leistung 45 PS mit 1,1 Liter Hubraum wurde auf einem HPA-Testgerät (Rollenprüfstand)
25 15 Minuten bei 100 km/h Geschwindigkeit und mit einem Widerstand von 20 kg auf den Rollen geprüft.

Der Treibstoff wurde dem Vergaser separat aus einem Meßgefäß zugeführt. Der höheren Oberflächenviskosität und höheren Dichte entsprechend wurden die Leerlauf- und die Vollastdüse etwas vergrößert. Die Außentempe-

ratur betrug 14°C . Aus der gemessenen Treibstoffmenge und der bei ca. 100 km/h zurückgelegten Kilometerzahl wurde folgender Verbrauch ermittelt:

	<u>Treibstoffemulsion</u>	<u>Normal-Benzin</u> (ohne die obigen Zusätze)
5	8,84 l für 100 km	10,47 l für 100 km

Mit einer Tankfüllung der Treibstoffemulsion konnte der Wagen gefahren und nach beliebigem Stehenlassen direkt wieder gestartet werden. Die CO-Abgaswerte lagen bei 2,5 Vol-%.

10

Beispiel 2

3 % des in Beispiel 1 verwendeten Emulgators Ölsäureamid mit 7 Mol ÄO (= Äthylenoxid) wird in 72 % Normalbenzin gelöst und durch langsames Einrühren von 25 % Wasser zu einer Emulsion der gleichen Qualität wie in Beispiel 1 verarbeitet. Diese Emulsion ist bei Temperaturen über 15°C für Vergasermotoren einsetzbar.

15

Beispiel 3

Werden der Treibstoffemulsion aus Beispiel 2 noch 0,3 % des 1:1-Addukts aus Rizinusölsäureamid und Äthylenoxid (ÄO) zugegeben, so bleibt die Gebrauchsfähigkeit bei 0°C erhalten.

20

Beispiel 4

Zur Herstellung eines Treibstoffes wurden in eine Mischung aus 70 % bleifreiem Normal-Benzin, 2,4 % Ölsäureamid mit 7 Mol Äthylenoxid, 0,6 % technischem Kokosfettsäureamids mit 1 Mol XO (hergestellt durch Erhitzen von 1 Mol Kokosfett mit 2 Mol Äthanolamin auf 160°C bis kein freies Amin mehr titriert werden konnte) und 5 % eines Gemisches aus Methanol und iso-Butanol (4:1) unter gutem Rühren bei Außentemperaturen von ca. 15°C 22 % Wasser einemulgiert.

Es wurde eine stabile, opal-milchige Emulsion erhalten, die eine Viskosität von unter 1 m PA s aufwies und auch bei -10°C noch keine gelartigen Schlieren bildete.

Mit diesem Treibstoff wurde ein Kraftfahrzeug vom Typ Fiat 128, mit 55 PS Leistung und 1180 ccm Hubraum, betankt, das bis dahin mit Superkraftstoff gefahren worden war. Bei leichter Erhöhung des Saugdruckes im Vergaser durch eine teilweise Betätigung des Chokes konnte mit dem Fahrzeug ein lebhafter Stadtverkehr ohne nennbare Einbußen der Fahreigenschaften absolviert werden. Ein Beschleunigungsklopfen (Klingeln), wie es bei Benzin ungenügender Qualität festgestellt wird, ließ sich weder bei kaltem noch betriebswarmem Motor beobachten. Auffallend war die geringe Verschmutzung der Kerzen nach dem Kurzstreckenverkehr.

Beispiel 5

Mit dem wie folgt hergestellten Treibstoff wurde ein 1,7 Liter-Opel Rekord gefahren:

5 Eine Mischung aus 67 % eines bleifreien Normalkraftstoffes, 2,25 % Ölsäureamid mit 7 Mol Äthylenoxid (gereinigt), 0,75 % eines technischen Kokosfettsäureamids mit 1 Mol Äthylenoxid (hergestellt durch Amidierung von 1 Mol Kokosfett mit 2 Mol Äthanolamin bei 160 - 170°C) und 5 % eines Alkoholgemisches aus
10 Methanol, Isobutanol, 2-Äthylhexanol (17:2:1) wurde bei 11 - 14°C (Erdtanktemperatur) mit 25 % Wasser unter Rühren emulgiert.

Der Treibstoff bildete eine opal-milchige Wasser-in-Öl-Emulsion und hatte eine Viskosität von 1,1 m PA s,
15 die auch bei -15°C keine gelartigen Schlieren zeigte.

Im Vergaser des Fahrzeugs wurden die Leerlauf- und die Hauptdüse durch Düsen mit ca. 10 % und 15 % erweitertem Durchmesser ersetzt. Bei normalem Mischbetrieb von Stadtverkehr und Autobahn wurde ein Verbrauch von 10,7 - 11,7 l ermittelt. Dieser Verbrauch wurde vorher auch mit Benzin gemessen. Das Fahrverhalten und die Höchstgeschwindigkeit entsprach der
20 vorher mit verbleitem Benzin gemessenen. Die Beobachtung des Zustandes der Kerzen wies auf eine saubere, rückstandsfreie Verbrennung bei diesem gemischten Verkehr hin. Abgasmessungen zeigten einen CO-Wert
25

von 0,5 - 1,0 % an, während das gleiche Fahrzeug mit Superbenzin bei CO-Werten von 3,5 - 4,5 % lag. Beim Dauerbetrieb konnte eine weniger starke Aufheizung des Motors beobachtet werden, als beim Fahren mit vorgeschriebenem Benzin gemessen wird.

Beispiel 6

Zur besseren Handhabung der hochviskosen Emulgatormischung aus Beispiel 5 werden die 3 % Emulgator mit 3 % Benzin und 3 % Wasser zu einer klaren, niedrigviskosen Lösung formiert. Diese kann dann leicht, eventuell unter Verwendung mechanischer Dosiervorrichtungen, in 64 % Benzin klar gelöst werden und direkt anschließend mit 22 % Wasser emulgiert werden. Man erhält den Treibstoff nach Beispiel 5 in der gleichen Zusammensetzung und Qualität.

Beispiel 7

Für den Betrieb eines Dieselmotors wurde der folgende Treibstoff hergestellt:

70,5 % handelsübliches Dieselöl, 2,3 % Stearinsäureamid und 5 Mol Äthylenoxid (gereinigte Ware), 0,7 % Kokosfettsäureamid und 1 Mol Äthylenoxid und 1,5 % Isobutanol werden miteinander gelöst, und sodann werden 25 % Wasser einemulgiert. Es genügt die Anwendung eines einfachen Rührwerkes.

5 Diese Emulsion kann direkt verwendet werden oder bei Erwartung von tiefen Außentemperaturen noch mit 5 % Methanol vermischt werden. Ein Wagen mit einem 2-Liter-Dieselmotor konnte ohne Beeinträchtigung betrieben werden.

10 Der Treibstoff ließ sich mit dem Rizinusfettsäureamid mit 1 Mol Äthylenoxid, das in technischer Qualität aus 1 Mol Rizinusöl und 2 Mol Äthanolamin bei 160 - 180°C in etwa 5 Stunden herstellbar ist, in der gleichen Qualität erhalten, wenn dies anstelle des Kokosfettsäureamids mit 1 Mol ÄO eingesetzt wurde.

Beispiel 8

15 Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, wobei jedoch ein Dieselöl der folgenden Zusammensetzung eingesetzt wird:

67,5 % Dieselöl
1,8 % Stearinsäureamid mit 5 Mol ÄO
0,5 % Stearinsäureamid mit 20 ÄO
20 0,7 % Kokosfettsäureamid mit 1 ÄO
0,5 % 2-Äthylhexanol,
29 % Wasser.

25 Ohne die Schwierigkeiten, wie sie durch einen instabilen und sich in Schichten trennenden Treibstoff entstehen können, ist dieser Treibstoff in einem dieselbetriebenen Fahrzeug verwendbar.

Beispiel 9

67 % Normalbenzin wurden mit 1,8 % Kokosfettsäureamid
+ 2 Mol AO (hergestellt aus Kokosfettsäuren und Di-
äthanolamin im Verhältnis 1:1), 1,2 % Ölsäureamid und
5 7 Mol AO (gereinigt) und 5 % Alkoholgemisch (84 % Me-
thanol, 10 % Isobutanol, 6 % 2-Äthylhexanol) vermischt
und anschließend mit 25 % Wasser versetzt, das einge-
rührt wurde. Mit diesem niedrigviskosen und stabilen
Treibstoff lassen sich die in Beispiel 4, 5 und 6 be-
10 schriebenen Fahrzeuge in gleicher Weise wie dort be-
schrieben, betreiben.
Die gleichen guten Ergebnisse werden erzielt, wenn an-
stelle des Alkoholgemisches 1,5% Isopropanol verwendet
werden (unter Erhöhung des Benzinanteils auf 70,5%).

15 Beispiel 10

Ein Normalbenzin, das frei von Bleialkylen und dessen
"Fluiden" ist, wird mit einem Anteil von 79 % einge-
setzt; darin werden 1,2 % Additionsprodukt aus 1 Mol
Ölsäureamid und 7 Mol Äthylenoxid (durch Reinigung
20 weniger als 0,8 % PEG (Polyethylenglykol) und weniger
als 0,07 % Salze enthaltend) und 1,8 % Kokosfettsäure-
diäthanolamid gelöst. Durch Einrühren von einer Mischung
aus 15 % Wasser und 4 % Methanol stellt man eine
opale Emulsion her. Die Dichte liegt bei 0,778.
25 Dieser Treibstoff wurde in einem 1,7 l Opel Rekord
gefahren; die Leistungen entsprachen dabei den für
dieses Fahrzeug vorgeschriebenen. Der Verbrauch ist
der gleiche wie für die üblichen (Wasser- und Emulga-
tor-freien) Kraftstoffe. Nach einer Nacht im Freien,

bei der die Morgentemperatur -19°C betrug, ließ sich der Motor nach wenigen Sekunden problemlos starten. Eine Vergleichsmessung des Abgaswertes lag für Wasser- und Emulgator-freies Benzin bei 1,5 % CO, für den
5 erfindungsgemäßen Kraftstoff bei 0,1 % CO (gemessen bei betriebswarmem Motor im Leerlauf). Dabei wurde keine Erhöhung des NO_2 -Wertes gemessen.

Beispiel 11

Der erfindungsgemäße Kraftstoff des Beispiels 10 wurde in einem 3 Jahre alten Fahrzeug auf den CO-Gehalt im Abgas bei betriebswarmem Motor im Leerlauf
10 gemessen. Der Wert betrug 0,3 % CO. Normalbenzin ergab 3,0 % CO. Mischungen dieses Benzins mit 15 % Methanol bzw. 15 % Äthanol führten zu CO-Werten, die weniger als 0,3 % vom Wert des Normalbenzins abweichen (Angaben
15 in der DE-OS 2 806 673, Figur 2, bestätigen unsere Messungen für Äthanol).

Beispiel 12

Bleifreies Normalbenzin wurde zu einem erfindungsgemäßen Kraftstoff wie folgt verarbeitet: 80 % Normalbenzin, 1,2 % Addukt aus 1 Mol Ölsäureamid + 7 Mol ÄO, 1,8 %
20 Kokosfettsäurediäthanolamid (aus Kokosfett und Diäthanolamin hergestellt) wurden vermischt; sodann wurden unter Rühren 15 % Wasser, 2 % Methanol und 1 % Äthanol einemulgiert. Dieser opale Treibstoff bringt
25 in einem Mercedes 250 mit 95 kw (130 PS) Motorleistung die Höchstgeschwindigkeit. Dafür wurde die Hauptdüse dem etwas veränderten Verhalten des Treibstoffes durch Erweiterung von 97,5 auf 105 angepaßt. Der Verbrauchs-

wert war, auf inem Rollenstand bei hoher Belastung (180 kp) ermittelt, dem Superbenzin gleichzusetzen. Ein Motorklopfen war trotz des Normalbenzineinsatzes nicht zu beobachten.

- 5 Es wurden die gleichen Ergebnisse erzielt, wenn ein oxyalkyliertes Ölsäureamid (aus Ölsäure, Aminopropanolamin durch Wasserabspaltung und anschließende Oxyäthylierung mit 6,5 Mol Äthylenoxid hergestellt) verwendet wurde anstelle der 1,2 % des Ölsäureamids mit 7 Äthylenoxideinheiten.
- 10

Beispiel 13

- Für den Betrieb eines Kleinlastwagens wurde folgender Dieselkraftstoff formuliert: In 82,5 % Dieselöl mit 0,9 % Additionsprodukt aus 1 Mol Ölsäureamid + 7 Mol ÄO, 2,1 % Kokosfettsäurediäthanolamid (aus Kokosfett und Diäthanolamin hergestellt) und 0,5 % 2-Äthylhexanol wurden 14 % Wasser einemulgiert. Mit diesem Kraftstoff konnten im Kurzstreckenverkehr befriedigende Fahr- und Verbrauchswerte erzielt werden. Gegenüber dem üblichen Dieselkraftstoff wurde jedoch beim Entnehmen eines Teilstroms aus den Abgasen über ein weißes Filterpapier innerhalb von 3 Minuten nur eine kaum merkliche Anschmutzung beobachtet, während der Dieselkraftstoff ohne Emulgatoren und Wasser eine starke Schwärzung des Filters verursachte.
- 15
- 20
- 25

Beispiel 14

5 Einem Aromaten- und Additiv-freiem Benzin wurden 20 % Toluol zugemischt. In 85 % dieser Mischung wurden 1,8 % Kokosfettsäurediäthanolamid und 1,2 % Ölsäureamid mit 7 AO gelöst; darin wurden 10 % Wasser und 2 % Äthanol emulgiert.

10 Mit dieser opalen Kraftstoffemulsion wurde in einem VW-Fahrzeug (1,6 Liter Motor, 62 kw (85 PS)) unter DIN-Verbrauchsbedingungen 8,4 Liter/100 km verbraucht. Im Kurzstreckenverkehr lag dieser Wert bei 9,1 l/100 km. Mit Normalbenzin wurden unter den gleichen Bedingungen dieselben Verbrauchswerte gemessen.

15 Wenn der in diesem Beispiel beschriebene Kraftstoff direkt nach der Herstellung mit dem genannten Benzin-gemisch im Verhältnis 1 : 1 verdünnt wurde, ließen sich dieselben Werte bei einem störungsfreien Fahrverhalten erzielen.

Beispiel 15

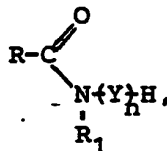
20 In 75 % der Benzinmischung des Beispiels 14 wurden 2 % eines Kokosfettsäureäthanolamids, das unter den üblichen Oxyäthylierungsbedingungen mit einem Mol Äthylenoxid zur Reaktion gebracht worden war, und 1 % Ölsäureamid mit 7 AO gelöst. Darin wurde eine Mischung aus 10 % Wasser und 2 % Äthanol emulgiert. Mit dem Kraftstoff
25 wurden dieselben Werte wie in Beispiel 14 erreicht.

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, die einen nichtionischen Emulgator, Wasser und gegebenenfalls einen Alkohol enthalten, dadurch
 5 gekennzeichnet, daß sie als Emulgator ein Anlagerungsprodukt von Äthylenoxid oder Propylenoxid an ein Carbonsäureamid mit 9 - 21 Kohlenstoffatomen enthalten.

2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend

10 40 - 95 Gew.-% Kohlenwasserstoffe,
 0,5 - 6 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators der Formel



in der

15

R für einen gegebenenfalls substituierten, geradkettigen oder verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest steht,

20

Y die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ bedeutet, wobei R_2

-23-

R_2 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und in der

n für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht, und

5 R_1 Wasserstoff darstellt oder die Bedeutung der Gruppierung $\{Y\}_n H$ hat,

10 0 - 20 Gew.-% eines 1 - 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkohols, der geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann, und

0,5 - 35 Gew.-% Wasser.

15 3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionischen Emulgator das Addukt von 1 - 3 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Carbonsäureamid und/oder das Addukt von 5 - 25 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol Carbonsäureamid enthalten.

20 4. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionischen Emulgator das Addukt von 1 - 2 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid und/oder das Addukt von 5 - 10 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an 1 Mol Fettsäureamid und gegebenenfalls das Addukt von 20 - 30 Mol Äthylenoxid an
25 1 Mol Fettsäureamid enthalten.

5. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 - 4, enthaltend als Kohlenwasserstoff-Bestandteil gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, naphthenbasierte Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die vorzugsweise frei von Bleitetraalkylen und deren Lösungsvermittlern sind.
6. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 - 5, gekennzeichnet durch einen spezifischen Durchgangswiderstand von $< 1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.
7. Verwendung von Kraftstoffen gemäß Anspruch 1 für Ottomotoren, Dieselmotoren, Rotationskolbenmaschinen oder Turbinen.



Eur. pat. Anm.
Patent

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012345

EP 79 10 4931

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	US - A - 3 876 391 (F.C. McCOY) * Anspruch 1 *	1,2,5-7	C 10 L 1/32 1/10
	--		
X	JAPANESE PATENTS GAZETTE, Teil I Chemical, Woche X25, 28. Juli 1976 Derwent Publ. Ltd. London, GB, MITSUBISHI OIL K.K.: "Smoke inhibiting fuel compsn-contg dis- persed phase aq hydrocarbond acid monionic surfactant" & JP - A - 49 124102 ----	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 10 L 1/32 1/10
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	29-02-1980	ROTTSAERT	